

新規修飾ポリアニリン類の合成とその潜在性触媒能評価

日 野 哲 男 ・ 倉 本 憲 幸

山形大学大学院理工学研究科・山形大学生体センシング機能工学専攻

Synthesis of Novel Functionalized Polyanilines and the Evaluation of its Ability for a Latent Catalyst

Tetsuo Hino and Noriyuki Kuramoto

*Graduate Program of Human Sensing and Functional Sensor Engineering,
Graduate School of Science and Engineering*

(平成18年6月22日受理)

Abstract

Development of novel a pseudo-non-salt type (pseudo-homogeneous type) latent catalyst by using novel functionalized polyanilines (PANIs) was described along with an outline of PANI.

1. はじめに

高分子材料開発において、重合・硬化過程の制御はその有用さのために極めて重要なものの一つである。特に、「潜在性触媒(通常使用される条件下では触媒活性を示さず、熱や光などの外部刺激により初めて活性を示す触媒)」を活用した高分子材料開発は、使用者が触媒活性の発現(重合温度、時間など)を自由に制御できるため比較的管理が容易であり、またその貯蔵安定性も優れているなどの利点から、塗料、接着剤、フォトレジストなどの分野で広く利用されている^{1~4)}。

現在までに、遠藤らをはじめ多くの研究者が様々な潜在性触媒の開発を成し遂げており、特にスルホニウム塩やアンモニウム塩などの各種オニウム塩系の熱潜在性触媒は、エポキシやスチレンなどの重合に広く実用化されている。なお、オニウム塩系の熱潜在性触媒の重合活性は、対アニオンの求核性の低下と共に向上することが知られている($B(C_6F_5)_4^- > SbF_6^- > AsF_6^- > BF_4^-$)⁵⁾。

オニウム塩系触媒の問題点としては、触媒のモノマーへの溶解性が必ずしも十分に高くない場合

があること、触媒の金属イオンが生成ポリマー中に残存してしまうことなどが挙げられる。近年、これら問題を改善するため、非塩系の触媒が開発されてきており、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルなどが報告されている。

しかしながら、非塩系の触媒は一般的に、オニウム塩系のものに比べ、微量の酸性/塩基性不純物の混入により触媒の加水分解などを引き起こす可能性があり、保存安定性の面に関しては劣ることが予想される。

このような背景の下、本論文ではポリアニリン(PANI)を用いた「擬似非塩系(擬似均一系)の潜在性触媒開発」という、我々独自のアプローチを、PANIの概説と共に紹介する。なお、本系では反応の進捗状況を色で確認できるという実用面での利点・特長も有している。

2. PANIについて⁶⁾

2. 1. PANIの構造と機能について

PANIはポリチオフェンやポリピロールなどと異なり、プロトン付加によってその導電性が大き

く変化する特異な性質を有している．図1にアニリンの酸化カップリングからPANIの形成までを示したが，酸化反応である電子の引き抜き反応は，化学酸化試薬や電氣的に正電極を用いて行われる．最初にアニリンの窒素原子にある非共有電子対から電子が引き抜かれて，ラジカルカチオンが形成される．この窒素上のラジカルカチオンはベンゼン環中にあるパイ電子と共鳴しており三種の共鳴混成体が得られる．この中でパラ位にラジカルを有する共鳴構造体と窒素ラジカルとでカップリングして頭尾結合が形成され，脱プロトン化して，二量体が形成される．さらに同様にカップリングを繰り返して，アニリンの三量体，四量体，五量体，オリゴマーとなって重合が進んで行き，最終的にPANIが形成されると考えられている．

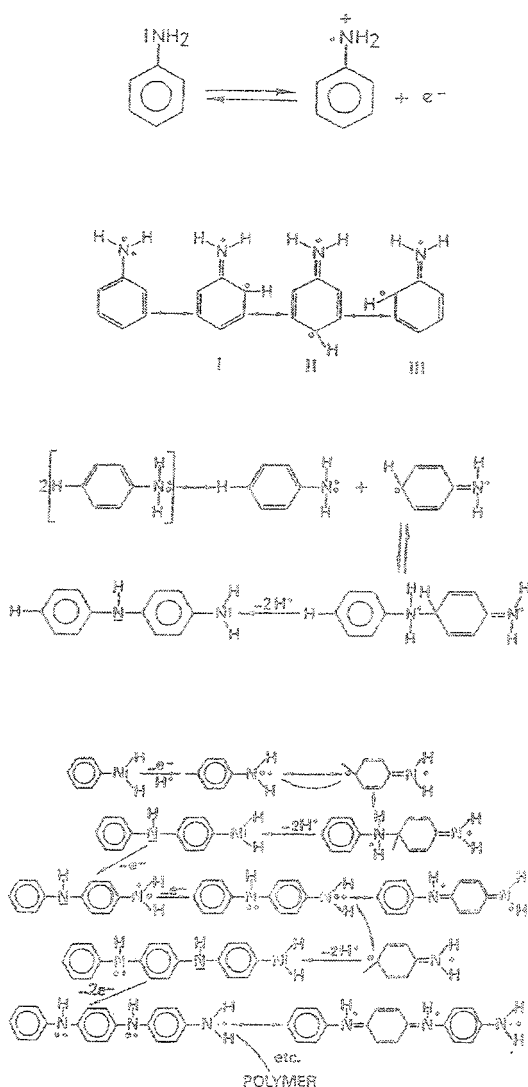


図1 Oxidative-polymerization of aniline

図2にはPANIの構造を示したが，四量体で一つの構造単位として考えられている．酸化重合により合成直後のPANIには酸成分がドーパントとして入り込んで静電的に結合し，ハーフ酸化状態の導電体が得られる．この状態のPANIは緑色のエメラルド色をしており，エメラルディン塩と呼ばれて導電性を示す．このエメラルディン塩をアルカリ溶液中で処理すると，無機酸の塩から無機酸が外れて脱ドーパ状態となり，色も緑色から青色となり，エメラルディン塩基と呼ばれる絶縁性のPANIとなる．また電子状態を変化することも出来て，エメラルディン塩のハーフ酸化状態から還元すると，完全還元状態のPANIとなる．無色であるため無色を意味するロイコ体の名前がついており，ロイコエメラルディンと呼ばれている．この完全還元状態のPANIのロイコエメラルディンは，空気中では不安定であり，空気中の酸素によって容易に酸化されて，ハーフ酸化状態のエメラルディンとなる．またハーフ酸化状態のエメラルディンは，さらに酸化を押し進めることも出来て，完全酸化状態のペルニグラニリンが得られる．この完全酸化状態のペルニグラニリンは構造中に発色団であるイミノジキノン構造を多く含んでおり，色は黒色となって黒色顔料のアニリンブラックの色に近くなる．このペルニグラニリンも絶縁体であって，PANIにおいては，ハーフ酸化状態で酸性塩となっているエメラルディン塩のみが導電性を示す⁷⁻⁸⁾．

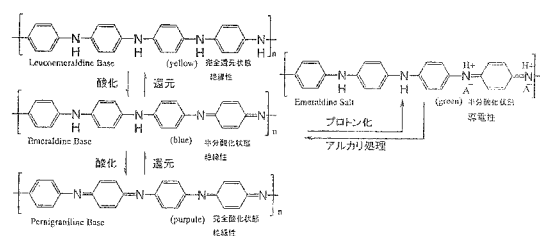


図2 Structure of polyanilines

2. 2. PANIにおけるドーパントの役割

PANIに限らないが，導電性高分子の実用上の問題点は，どんな溶媒にも溶解しない(不溶)し，熱を加えても溶融しない(不融)という性質であり，他の高分子と同様に塗布してフィルムとして用いることや，成形加工して用いることが出来ないため，用途が大幅に制限されてきた．一般に化

学酸化重合で得られるPANIは粉末状であり、フィルムとして得ることが難しいため、電極上にフィルム状で得られる電気化学装置を用いた電解重合を主体にした研究が行われてきた。アニリンを塩酸中で電解重合を行うと、電極上に繊維状に発達したPANIが得られる。このアニリンの重合系にオルトフェニレンジアミンやパラフェニレンジアミンを加えると、極微細繊維状態のPANI共重合体が見出されている。さらにアニリンの電解重合系において、アニオン性高分子やアニオン性界面活性剤を加えると、電解重合速度が加速されて表面構造も大きく変化する。アニオン性高分子としてポリビニル硫酸ナトリウムを用い、アニオン性界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウムやドデシルベンゼンスルホン酸を用いて重合を行った場合において、重合速度が加速されて構造も違った形態になることが分かっている⁹⁾。

92年には、A.J.Heeger教授のグループによって導電性のあるPANIのエメラルディン塩を可溶性にした可溶性PANIの発表がなされた。発表はポリパラフェニレンビニレン誘導体を発光素子とした有機EL素子に関してであり、プラスチック基盤上に形成されたフレキシブルな有機EL素子としてNatureの表紙を飾った¹⁰⁾。ここでは、カンファースルホン酸やドデシルベンゼンスルホン酸などをドーピングすることで可溶性PANIが達成されている。

2. 3. ドーパントとしてのアニオン性界面活性剤

我々は界面活性剤とアニリンの組み合わせによる化学酸化重合によって、有機溶媒に高分散して可溶状態となるPANIの合成法を見出している¹¹⁻¹⁵⁾。アニオン性、中性、カチオン性のそれぞれの界面活性剤を用いたが、アニオン性界面活性剤を重合系に用いた系だけが、均一で水溶液状の重合液を得ることが出来た。この重合はミセル化学酸化重合法であるが、ラジカル重合における高分子の合成方法である乳化重合と同様である。界面活性剤などを乳化剤に用いて油溶性のモノマーを水中に乳化させて行うラジカル重合があるが、PANIの重合系もこのラジカル乳化重合に似てお

り、用いる界面活性剤の濃度が高くなると、得られるPANIの粒子径も小さくなるという結果となる。また得られたPANIはpH変化に対しても安定であり、通常無機酸の存在下で得られるPANIに比較して、高pHの領域までエメラルジン塩の状態を保っており、pH安定性が高いということが分かった。これはアニオン性界面活性剤がPANIにドーパントとして取り込まれて疎水性相互作用によりPANIとの結合が強固になっており、脱ドーパントが起こり難くなって、結果的に高pH領域まで導電性のあるPANI塩の状態が保たれる。図3に示すように、アニリンは塩基であり、アニオン性物質と1:1で反応させるとアニリンの塩を形成する。この時にアニオン性界面活性剤を用いると、アニリンのアニオン性界面活性剤の塩が形成されるが、このアニリン塩に過硫酸アンモニウムなどの酸化剤を加えて重合を行うことで、水と有機溶媒の両方に親和性を有する、両親媒性に優れたPANIの合成を行うことが出来る。アニオン性界面活性剤はドーパントとして取り込まれるが、物理的にPANIに吸着するものも含まれる。得られる重合溶液は均一であって水を加えると希釈され、無機酸存在下の重合溶液に見られるような沈殿とはならない。ただし、重合液には未反応アニリンや酸化剤を含むため、そのまま用いても導電性の高いPANIは得られないが、メタノールやアセトンで精製することで、導電率の高いPANIが得られる。この界面活性剤を取り込んだPANIは、有機溶媒系で各種汎用高分子と、また水系で各種水溶性高分子と複合可能で相溶性に優れており、含有量が少量でも高い導電性を示す材料となる。このアニオン性界面活性剤をドーパントに取り込んだPANIは有機溶媒系では、特にメタクレゾールに良く分散して溶液状となり、また水系においてもさらに界面活性剤を加えることで水にも再分散させることが出来る。有機系と水系で各種高分子と複合化可能であり、PANIの重量分率において1%混合割合で、10-20 μm の薄膜が形成され、 $10^{-3}\sim 10^{-5}\text{S/cm}$ の導電率を有し、 $10^5\sim 10^7\Omega/\square$ の表面抵抗率を有する膜が得られる(図4)。この導電率と表面抵抗率は帯電防止効果に必要とされる $10^{12}\Omega/\square$ よりも低い抵抗値であり、帯電防止剤として用いる場合に十分な性

能を有している．また10%-30%混合することで数ジューメンズの導電率を示す膜となる．

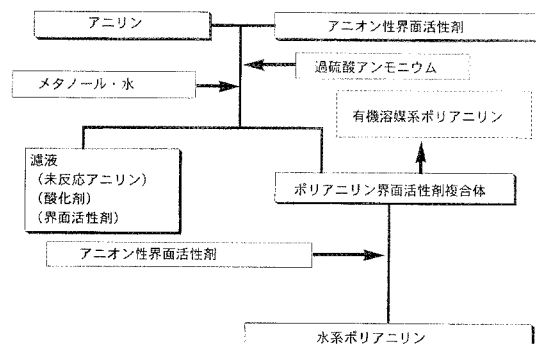


図3 Synthesis of polyaniline using anionic surfactant

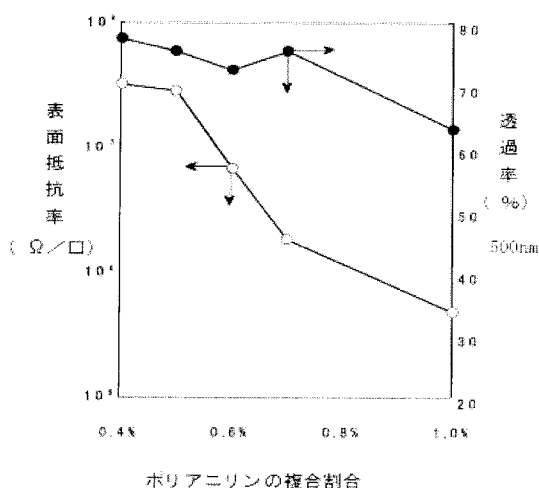


図4 The transmittance and surface resistance of the polyaniline composites

この重合系の特徴として、

1. 一段階の重合で簡単に合成できること
2. 水系における水溶性高分子との複合化も可能であること
3. 10%-30%で数ジューメンズの導電率を示すこと
4. 1%以下の混合比率において数マイクロメートルの薄膜で、静電気を防止する帯電防止機能に必要な表面抵抗率をみることが挙げられる。

なお、アニオン性界面活性剤でドーブされたPANIは、他の高分子との複合化により、低いPANI含有量において透明で帯電防止機能を備えた導電性を示す材料となる。アニオン性界面活性

剤の技術を用いたPANIを導電性インクにしてPET表面に印刷して成形したトレイは、山梨にある(株)マルアイよりSCS-NEOの商品名で市場に出されており、帯電防止材として評価されて用いられている。特にPANIを用いる大きな特徴は、薄膜状に出来て透明性が良いこと、塗布後に成形するが成型時における追随性が良いこと、表面抵抗値が安定していること、アウトガスの発生がないこと、優れた表面の耐摩耗性があることなどが挙げられている。

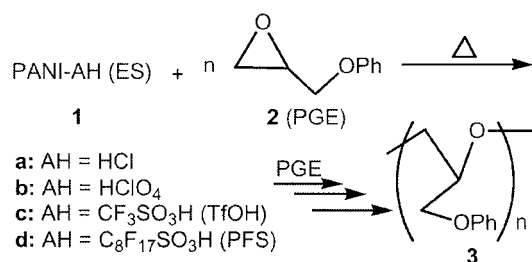
3. PANI類の熱潜在性触媒能評価

上述したように、PANIは、それぞれ異なる色を示す、4つの形態が知られている(図2)。つまり、完全還元型のロイコエメラルディン塩基(薄黄色)、ハーフ酸化型のエメラルディン塩基(PANI, 青色)、エメラルディン塩基をプロトンドープした導電性を示すエメラルディン塩(PANI-AH, 緑色)、および完全酸化型のペルニグラニン(紫色)である。特に、導電性を示すPANI-AHはポリマー鎖中にオニウム塩構造を有しており、またドデシルベンゼンスルホン酸などのアニオン性の界面活性剤をドーパントとして利用することで、塩酸ドーブ型PANIに代表される従来型の不溶・不融のPANI-AHとは異なる、様々な溶媒および有機物に可溶・相溶するPANI-AH類が開発されてきている。なお、擬似潜在性触媒としてPANIを用いたアプローチは現在まで報告されていない¹⁶⁾。

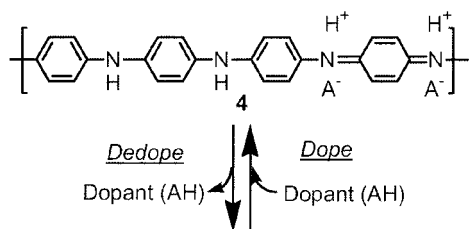
以上の知見を基に、PNNIのドーブ後に求核性の低いカウンターアニオンとなると期待できる、ペルフルオロ界面活性、 $C_8F_{17}SO_3H$ (PFS) を活用した新規修飾PANI, PANI-PFS (1d) を新たに合成し、その熱潜在性触媒能を、エポキシモノマーであるフェニルグリシジルエーテル(PGE)を用いて評価した。また、比較として最も一般的な塩酸ドーブ型のPANI-HCl (1a) および過塩素酸およびトリフルオロメタンスルホン酸でドーブしたPANI (1b: PANI-HClO₄, 1c: PANI-TfOH) を用いた検討も行った (Scheme 1)。

〈Scheme 1〉

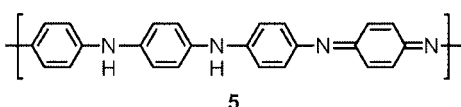
Table 1 に、PGEに対して1 mol%のPANI-AHを熱潜在性触媒として用い、6時間硬化させたバ



PANI-AH, Emeraldine Salt (ES)



PANI, Emeraldine Base (EB)



Scheme 1

ルク重合系での結果を示す．典型的な酸ドープ型 PANI である，PANI-HCl は 150℃ でもほとんど重合が進行しなかった (run 1)．一方，PANI-HClO₄ や PANI-TfOH を用いた場合は 100℃ で同様の重合が進行したが，得られた生成物のモノマー転換率ならびにその重量平均分子量は極めて低いものであった (run 2 および 3)．PANI-PFS を用いた場合には，容易に重合が進行し，PGE の重合としては妥当な分子量 (重量平均分子量 M_w =ca. 2500) を有するポリマーが得られ，モノマー転換率も 100℃ での硬化でほぼ定量的であった．また，PANI-PFS は予想通り，モノマーである PGE に対して極めて高い相溶性を示した (run 4)．

なお，室温条件下では 2 ヶ月以上も重合は進行せず (run 5)，また触媒量を低下させた場合には，モノマー転換率および生成ポリマーの分子量が低下する結果となった (run 6 および 7)．

つまり，以上の結果は PANI-PFS がエポキシに対する新しい熱潜在性触媒として効果的に作用することを強く示唆している．

図 5 には PANI-AH，1b-1d を用いた PGE のバルク重合系における，硬化温度とモノマー転換率の

Table 1. 酸ドープ型ポリアニリン (PANI-AH, 1a-d) 存在下でのフェニルグリシジルエーテル (PGE, 2) の重合^a

Run	PANI-AH (ES, 1a-d)	Temp. (°C)	Conv ^b (%)	$M_w (M_n/M_n)^c$
1	PANI-HCl (1a)	150	< 5	— ^d
2	PANI-HClO ₄ (1b)	100	9	— ^d
3	PANI-TfOH (1c)	100	38	— ^d
4	PANI-PFS (1d)	100	100	2,485 (1.67)
5 ^e	PANI-PFS (1d)	room temp	No polymerization	
6 ^f	PANI-PFS (1d)	100 (0.5 mmol)	91	2,480 (1.67)
7 ^g	PANI-PFS (1d)	100 (0.1 mmol)	6	951 (1.26)

^a Reaction conditions: To 1 mmol of PGE, 1.0 mol% of PANI-AH were used. Reaction time: 6 h. ^b Determined by ¹H NMR spectroscopy. ^c Estimated by gel permeation chromatography [eluent, tetrahydrofuran (THF)] based on polystyrene standard samples. M_n and M_w mean number and weight-average molecular weights, respectively. ^d Lower measuring limit (M_w : < 500). ^e Reaction time: over 2 months. ^f PANI-AH: 0.5 mol%. ^g PANI-AH: 0.1 mol%.

Table 1. Thermally Initiated Polymerization of Phenyl Glycidyl Ether (PGE, 2) in the Presence of Acid-Doped Polyanilines (PANI-AH, 1a-d) for 6 ha

Footnotes in Table. a Reaction conditions: To 1 mmol of PGE, 1.0 mol% of PANI-AH were used. See ref. 16. b Determined by ¹H NMR spectroscopy. c Estimated by gel permeation chromatography [eluent, tetrahydrofuran (THF)] based on polystyrene standard samples. M_n and M_w mean number and weight-average molecular weights, respectively. d Lower measuring limit (M_w : < 500). e Reaction time: over 2 months. f PANI-AH: 0.5 mol%. g PANI-AH: 0.1 mol%.

相関を示した．結果として，PANI-HClO₄ を用いた場合には 80℃ 以下では重合が進行せず，また定量的に重合が進行するには 180℃ 以上の硬化温度を必要とした．また PANI-TfOH を用いた場合には，80℃ 以上で比較的容易に重合が進行することが認められたが，モノマー転換率が 100% に達するには 150℃ 以上の硬化が必要であった．一方，PANI-PFS を用いた系では 70℃ 以上で極めて容易に重合が進行し，90℃ でほぼ完全に重合が進行した．つまり，硬化温度ならびにモノマー転換率を踏まえると，熱潜在性触媒能は 1d >> 1c > 1b >> 1a の順であると判断できる．

なお，PANI-PFS が比較的低温 (100℃ 以下) で硬化反応を行うことが可能である点は，熱に弱い部材の接着を行う場合などでは極めて大きな利点になるものと考えられる．

図 6 には，重合前後 A- (a) および (b) ならびに重合中 (B) での PANI-PFS/PGE の紫外/可視/近赤外スペクトルの結果を示した．A- (a) では反応系は緑色をしており，典型的なドープ型 PANI-PANI-AH (エメラルディン塩状態) 同様，342, 424, ならびに 865nm にベンゼノイドセグメントの π π^* 遷移に基づくピークならびにポー

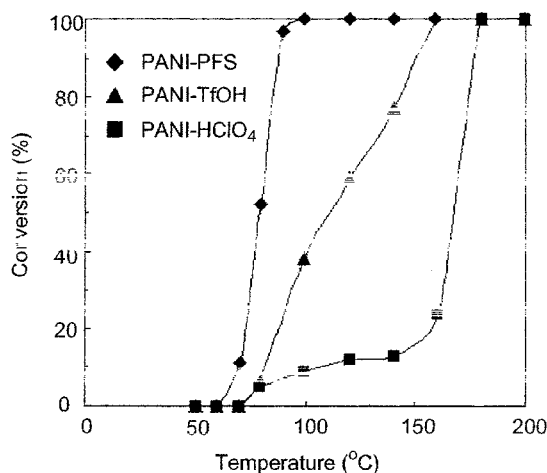


図5 Relationship between the temperature and conversion for bulk polymerization of phenyl glycidyl ether (PGE) with 1 mol % of acid-doped polyanilines (PANI-AHs; 1b: PANI-HClO₄; 1c: PANITfOH; 1d: PANI-PFS) for 6 h.

ラロン、バイポーラロンに由来するピークが観測された。またA-(b)では反応系は青色をしており、典型的な脱ドーブ型PANIPANI(エメラルディン塩基状態)同様、335および642nmにベンゼン環部位に由来する $\pi-\pi^*$ 遷移ならびに $n-\pi^*$ 遷移のピークが観測された。つまり、これらの結果は当初予期したように、比較的温和な条件下でPANI-PFSの脱ドーブが進行し、その結果として、PGEの重合が誘起されたことを示唆している。また、重合前後での色変化はPANIに起因していることも確認された。

図6Bには、重合の開始段階をさらに詳しく調べるため、30°Cから70°Cへと温度変化させながら測定した紫外/可視/近赤外スペクトルの結果を示した。その結果、70°Cでピークに変化が現れ、エメラルディン塩基状態に由来のピークが減少し、エメラルディン塩基状態に由来するピークが増加してくることが観測された。つまりこのことは、PANI-PFSの熱による脱ドーブを経て重合が開始されたことを強く支持する結果であった。

2. まとめ

潜在性触媒の開発は、極めて重要かつ魅力的なテーマであり、特に、非塩系触媒を用いた様々な材料開拓が現在も国内外で活発に行われている。今後、現在までに蓄積された知見を踏まえた詳細

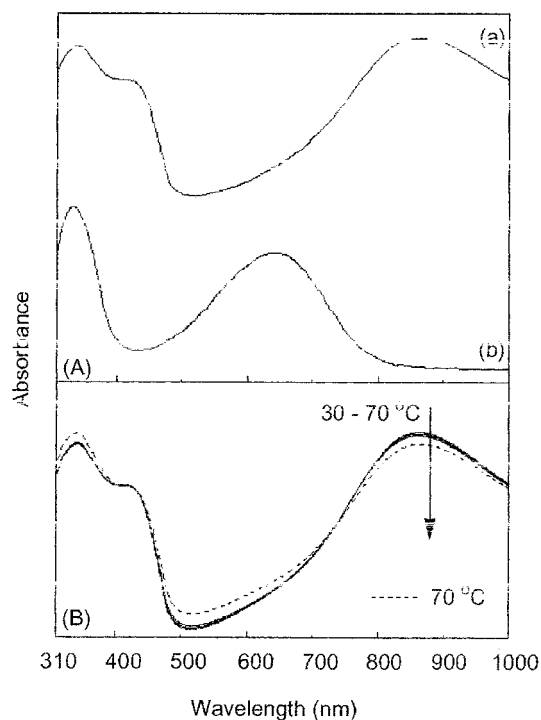


図6 (A) UV/vis/near-IR spectra of acid-doped polyanilines 1d/phenyl glycidyl ether (2) (PANI-PFS/PGE) solution (a) before and (b) after heating at 100°C for 6 h. (B) UV/vis/near-IR spectra of PANI-PFS/PGE solution during heating from 30°C up to 70°C (heating rate: 10°C/10min).

かつ綿密な検討を推進していくことで、『擬似』非塩系の潜在性触媒の開発・実用化がなされるものと考えられる。特に、PANIを活用した触媒活性を色で判断できる擬似非塩系の潜在性触媒開発のアプローチは実用面からも興味深いものと考えられ、今後さらなるファインチューニングを行うことで極めて有効な潜在性触媒が開発できるものと強く期待できる。なお我々は、PANIを利用した“全有機型の新しい導電性接着剤”の開発なども行っており¹⁷⁾、本知見はこれらの検討に幅広く活用できるものと期待できる。

謝 辞

本研究の一部は財団法人スズキ財団の援助によります。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 遠藤剛, 三田文雄: 高分子化学, 化学同人, 2001, 100-120

- 2) 三田文雄, 遠藤剛: 新しい潜在性触媒の設計と高分子合成への応用, 高分子, 1996, 45, 128-131.
- 3) 高橋栄治: 潜在性力チ重合触媒の開発, 未来材料, 2002, 2, 24-31.
- 4) T. ENDO, H. UNO: THERMOINITIATED CATIONIC POLYMERIZATION OF BICYCLO ORTHO ESTER BY BENZYL SULFONIUM SALTS J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 23 (7): 359-363 1985
- 5) 例えば, 遠藤 剛, 日野 哲男, 触媒活用大事典 (編集委員会編), 第9章「塗料, 接着剤工業における触媒」, 工業調査会, p 684. (2004).
- 6) G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Tesdale, Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Materials Systems CRC Press, 2002.
- 7) 倉本恵幸, 「はじめての導電性高分子」, 工業調査会, 2002年.
- 8) 倉本恵幸「導電性高分子PANIの実用化」, マテリアルライフ学会誌, 16, 107(2004).
- 9) N Kuramoto., J. C Michaelson., A. J McEvoy., M Gratzel: MODIFICATION OF GROWTH-RATE AND STRUCTURE OF ELECTROPOLYMERISED ANILINE BY SODIUM POLYVINYL SULFONATE, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 21, 1478-1480 (1990).
- 10) G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavette, N. Colaneri, and A. J. Heeger; FLEXIBLE LIGHT-EMITTING-DIODES MADE FROM SOLUBLE CONDUCTING POLYMERS, Nature, Vol. 7, 477-479 (1992).
- 11) Kuramoto N., Genies E. M; MICELLAR CHEMICAL POLYMERIZATION OF ANILINE, Synthetic Metals, 68, 191-194 (1995).
- 12) Kuramoto N., Tomita A.; Aqueous polyaniline suspensions: Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzene sulfonic acid aniline salt, Polymer, 38, 3055-3058 (1997).
- 13) Kuramoto N., Tomita A.; Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzenesulfonic acid aniline salt in chloroform, Synthetic Metals, 88, 147-151 (1997).
- 14) Kuramoto N., Teramae K.; Preparation of processable polyaniline doped and complexed with anionic surfactant, Polym. Adv. Tech, 9, 222-226 (1998).
- 15) Kuramoto N., Takahashi Y.; Oxidative polymerization of dodecylbenzenesulfonic acid o-anisidine salt in organic solvent with electron acceptor, React. Funct. Polym., 37, 33-38 (1998).
- 16) なお, 本論分の一部はMacromolecules誌に報告済みである. T. Hino, S. Taniguchi, N. Kuramoto.; Novel cationic thermally latent initiators: Ring-opening polymerization of an oxirane with polyaniline doped with a perfluorosurfactant as a novel pseudo-non-salt-type initiator showing a color changing before and after initiation, Macromolecules, 2006, 39, 2036-2038.
- 17) 例えば, T. Hino, S. Taniguchi, N. Kuramoto.; Syntheses of conductive adhesives based on epoxy resin and polyanilines by using N-tert-butyl-5-methylisoxazolium perchlorate as a thermally latent curing reagent, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2006, 44, 718-726.

